

**(54) FORMATION OF COATING FILMS OF METAL OXIDE**

(11) 60-65707 (A) (43) 15.4.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-172223 (22) 20.9.1983  
 (71) TOSHIBA K.K. (72) NORIYUKI HAYAMA(3)  
 (51) Int. Cl. C01B13/32, C01G23/04

**PURPOSE:** An organometallic compound is coated on a substrate and sintered in an oxidative atmosphere as ultraviolet rays are irradiated to oxidize the organometallic compound whereby the organometallic compound is oxidatively decomposed at relatively lower temperatures to form good coating films of the oxide.

**CONSTITUTION:** The substrate coated with an organometallic compound is placed in a furnace and an oxidative gas containing about 1vol% of ozone is allowed to flow in the furnace to effect sintering, as ultraviolet rays are irradiated to oxidize the organometallic compound, thereby coating films of the oxide of the metal are formed on the substrate densely and strongly.

**(54) FORMATION OF COATING FILM OF METAL OXIDE**

(11) 60-65708 (A) (43) 15.4.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-172224 (22) 20.9.1983  
 (71) TOSHIBA K.K. (72) NORIYUKI HAYAMA(3)  
 (51) Int. Cl. C01B13/32, C01G23/04

**PURPOSE:** A substrate is coated with an organometallic compound and sintered in an atmosphere containing ozone to oxidize the organometallic compound whereby coating films of the metal oxide is formed at relatively lower temperatures.

**CONSTITUTION:** The substrate coated with an organometallic compound is placed in a furnace and sintered as a gas containing about 1vol% of ozone is allowed to flow at about 500°C to form coating films of the metal oxides on the substrate. Thus, oxide coating films of high density, high light transmission and high optical refraction are obtained in an arbitrary thickness.

**(54) PURIFICATION AND DECOMPOSITION OF METAL CHLORIDE SOLUTION**

(11) 60-65709 (A) (43) 15.4.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-173138 (22) 21.9.1983  
 (71) TADAYOSHI KARASAWA (72) TADAYOSHI KARASAWA(4)  
 (51) Int. Cl. C01B13/32, C01B7/03, C01F5/06, C01G1/02, C01G9/02, C01G45/02, C01G49/02, C01G51/04, C01G53/04

**PURPOSE:** A metal salt solution is concentrated, combined with a specific compound, then subjected to neutralization of free acids, filtration and pyrolysis in a roaster to effect stabilized decomposition into the metal oxide and HCl.

**CONSTITUTION:** A metal salt solution of at least one selected from Fe, Mn, Zn, Mg, Ni, Co and so on, containing more than 2% of at least one selected from Si, Al and Cr, e.g., pickling solution for steel plates, is concentrated by heat-exchanging with a hot gas from the roaster. Then, the concentrate is combined with at least one selected from oxides of Fe, Mn, Ni, Co or their soluble substances of bivalent metals to neutralize free acids, and trace amounts of components such as Al, Cr are removed by filtration, centrifugation or precipitation and pyrolyzed in the roaster to recover HCl and the metal oxides.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-65708

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月15日

C 01 B 13/32  
C 01 G 23/04

7918-4G  
6977-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑮ 発明の名称 金属酸化物被膜の形成方法

⑯ 特 願 昭58-172224

⑰ 出 願 昭58(1983)9月20日

⑱ 発 明 者	葉 山 訓 幸	横須賀市船越町1の201の1	東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑱ 発 明 者	弓 削 洋 二	横須賀市船越町1の201の1	東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑱ 発 明 者	渡 辺 力	横須賀市船越町1の201の1	東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑱ 発 明 者	石 崎 有 義	横須賀市船越町1の201の1	東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 東 芝	川崎市幸区堀川町72番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 井 上 一 男		

明 細 書

1. 発明の名称

金属酸化物被膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基体に有機金属化合物を塗布し、オゾンを含む雰囲気中で焼成して上記有機金属化合物を酸化し、この金属の酸化物からなる被膜に形成したことを特徴とする金属酸化物被膜の形成方法。

(2) 有機金属化合物を塗布した基体を予め空気中で予備的に焼成し、それからオゾンを含む雰囲気中で焼成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の金属酸化物被膜の形成方法。

(3) 焼成中雰囲気中のオゾン濃度を次第に高くすることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の金属酸化物被膜の形成方法。

3. 発明の利便性を説明  
(発明の技術分野)

本発明の金属酸化物被膜の形成方法の改良に関し、特に、金属酸化物からなる光学的薄膜の形成に適する。

(発明の技術的背景とその問題点)

たとえば、光干渉膜を構成する酸化チタン薄膜などの金属酸化物膜を得る方法として、従来から真空蒸着法、スパッタ法、化学的气相析出法などが行われてきた。しかし、このような方法は装置が複雑で作業性が劣る欠点があった。

近年、このような欠点を解消する手段として有機金属化合物溶液を塗布して酸化する方法が開発された。この方法は有機金属化合物の溶液を基体に塗布し、空気中で焼成して金属酸化物に変成するものである。しかし、この方法は焼成前の膜中に存在する有機物成分を完全に除去するため、あるいは金属を完全に酸化するために焼成温度を高くする必要がある。この場合、必然的に多くの熱源を必要とし、また加熱装置も大形になる。

(発明の目的)

本発明は比較的低温で焼成できる金属酸化物被膜の形成方法を提供することを目的とする。

(発明の概要)

有機金属化合物を塗布した基体をオゾンを含む雰囲気中で焼成することにより、オゾンの強い酸

化力を利用して低温で有機金属化合物を酸化するものである。

【発明の実施例】

TiO<sub>2</sub> 換算で3重量%のチタンを含む有機チタン化合物たとえばチタンアルコキシドの有機溶剤溶液に板状石英基体を浸漬し、220mm/分の速度で引上げて上記有機チタン化合物を塗布した。ついで、オゾン発生器から100mm/分の流量で1容積%のオゾンを含む空気を電気炉内に導入し、この炉内で上記有機チタン化合物を塗布した基体を500℃の温度で10分間焼成した。すると、塗布された有機チタン化合物は酸化されて酸化チタンからなる薄膜に変成した。この薄膜はち密で光透過率に優れ屈折率が大い。そうして、この形成方法では、有機チタン化合物溶液の濃度や粘度あるいは基体の引上げ速度を調整することによって膜厚を任意に調整できる。

つぎにこの方法で製作した試料と空気中で焼成した比較例について、製品の特性を比較した。この結果を次表に示す。

特開昭60-65708(2)

試料	温度	膜厚	屈折率
本例	500℃ 10分	610Å	2.10
比較例	700℃ 10分	580Å	2.12
"	500℃ 10分	500Å	1.95

この表からも、本例方法は焼成温度が500℃でも従来の焼成温度700℃のものと同等の特性のものが得られる。

なお、オゾンの濃度が高いと酸化反応が強すぎて得られた膜の組織が粗になることがある。実験によれば、予め空気中で500℃で予備的に焼成し、ついでオゾンを含む空気中で焼成すれば、ち密で質のよい被膜を得ることができ、特に不良発生のおそれがなく、またこの場合、オゾン濃度を高くして焼成時間を短縮できる。

さらに、本発明において、焼成中に連続または不連続にオゾン濃度を上げることによって焼成時間を短縮することができる。この場合、焼成の始めはオゾン濃度を0にし、以後、連続または不連

続にオゾン濃度を上げれば被膜が厚い場合に特に適する。

なお、前述の実施例は酸化チタン被膜の形成方法について述べたが、本発明はこれに限らず、他の金属たとえば、シリカ、酸化錒、酸化ジルコニウムなどの被膜形成にも適用して同様な効果がある。そうして、オゾンを含む雰囲気とは前述の空氣にオゾンを含ませたものに限らず、窒素、炭酸ガスなど酸化性のない氣體にオゾンを含ませたものでもよい。

また、塗布法は浸漬引上げ法に限らず、スピナー法、スプレー法など既知の總ての方法でもよい。

さらに、本発明において、目的とする被膜の厚さには限定はなく、その用途も自由である。さらに、本発明は光干渉膜のように異種の薄膜を多数重層させる場合にも、その1種または全種の薄膜の形成に適用できる。そうして、基体の種類や形状には何んの制限もない。

【発明の効果】

本発明の金属酸化物被膜の形成方法は有機金属

化合物を塗布した基体をオゾンを含む雰囲気中で焼成して有機金属化合物を酸化し、この金属の酸化物からなる被膜に形成するので、低温度で焼成しても良好な酸化物被膜が得られる。